a Mr Bouis
sincère reconnaissance pour
leçons si utiles
A. Pouillat

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DU KERMÈS

ET DU SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

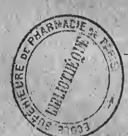
LE AOUT 1871

PAR

ADOLPHE-PIERRE POUILLAT

Né à Saint-Servan (Ille-et-Vilaine)

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1RE CLASSE



PARIS
TYPOGRAPHIE LAHURE
RUE DE FLEURUS, 9
1871

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DU KERMÈS

ET DU SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

LE AOUT 1871

PAR

ADOLPHE-PIERRE POUILLAT

Né à Saint-Servan (Ille-et-Vilaine)

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1RE CLASSE



PARIS
TYPOGRAPHIE LAHURE
RUE DE FLEURUS, 9

1871

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Nota. — L'école ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

A MES PROFESSEURS

ET SPÉCIALEMENT A CEUX QUI, DANS PLUSIEURS CIRCONSTANCES,
M'ONT TÉMOIGNÉ UN INTÉRÊT PARTICULIER

A M. BUSSY

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
MEMBRE DE L'INSTITUT, MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A M. BUIGNET

PROFESSEUR TITULAIRE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A M. BAUDRIMONT

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE DE PHARMACIE, DOCTEUR ÈS SCIENCES
PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL SAINTE-EUGÉNIE

A M. RICHE

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE DE PHARMACIE
ESSAYEUR DES MONNAIES DE FRANCE, CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

A MON ÉPOUSE

A MA FAMILLE

A M. CH. CABART DANNEVILLE

EXAMINATEUR DE SORTIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, MON PROTECTEUR
ET MON MEILLEUR AMI

A MES AMIS

PRÉPARATIONS.

PHARMACEUTIQUES.

I. *Extrait d'Opium.*

Opium de Smyrne..........	500 gr.

II. *Teinture d'extrait d'Opium.*

Extrait d'opium...........	20
Alcool à 600°.............	240

III. *Sirop d'Opium.*

Extrait d'opium............	2
Sirop de sucre............	1000

IV. *Laudanum de Sydenham.*

Opium de Smyrne.........	100
Safran incisé..............	50
Cannelle de Ceylan concassée.	8
Girofles concassés.........	8
Vin de Malaga............	800

V. *Morphine.*

Opium de Smyrne.........	1000
Chlorure de Calcium fondu..	120
Acide chlorhydrique......	100
Ammoniaque.............	100
Charbon animal lavé.......	250
Alcool à 90°.............	1000

CHIMIQUES.

I. *Chlorure de Baryum.*

Sulfate de Baryte..........	500 gr.
Noir de fumée............	200

II. *Oxyde de Mercure.*

Mercure.................	100
Acide azotique pur.........	150

III. *Kermès minéral.*

Sulfure d'antimoine........	60
Carbonate de soude........	1280

IV. *Soufre doré d'Antimoine.*

Sulfure d'antimoine........	40
Fleur de soufre............	141
Carbonate de soude sec......	240
Charbon végétal...........	36

V. *Tartrate de potasse et de soude.*

Bitartrate de potasse pulv....	1000
Carbonate de soude........	750

DU KERMÈS



ET DU SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE.



INTRODUCTION.

Le kermès fut découvert par Glauber dans la seconde moitié du dix-septième siècle. Sa préparation, tenue secrète comme la plupart des découvertes des alchimistes, fut révélée par un élève de Glauber à M. de Chastenay, lieutenant du roi à Landau. Celui-ci la fit connaître à la Ligerie, chirurgien de Paris, qui la communiqua au frère Simon, apothicaire des chartreux. Une cure faite par ce dernier, vers 1718, sur un des Pères de son ordre, fit tant de bruit, que le gouvernement acheta le secret de la Ligerie et le publia.

On avait déjà cru reconnaître l'identité de la poudre des chartreux avec un produit décrit par Lémery dans son *Traité de l'Antimoine*. Ce produit était, en effet, du kermès, et l'achat du secret de la Ligerie ne servit qu'à en régulariser la fabrication et à lever toute incertitude.

Le procédé de Glauber, ainsi connu, était non-seulement compliqué, mais encore dispendieux, à cause de l'emploi de l'alcool

dans la préparation. Aussi se servit-on, dès cette époque, de celui de Lémery qui, au fond, est à peu de chose près semblable à tous ceux qu'on a employés depuis.

En voici d'ailleurs la formule.

Prenez :

D'antimoine cru (sulfure d'antimoine)	4	proport.
De nitre fixé par les charbons (carbonate de potasse)	1	—
D'eau pure	8	—

Faites bouillir le tout ensemble pendant deux heures et filtrez. Lorsque, par le refroidissement, la liqueur a déposé du kermès, décantez-la et faites-la bouillir de nouveau avec le résidu insoluble de la chaudière; renouvelez cette opération trois fois.

Réunissez les produits, lavez-les à l'eau froide et faites-les sécher à la température ordinaire et à l'abri de la lumière.

Depuis cette préparation originelle, de nombreuses modifications y ont été apportées. Un certain nombre de procédés différents ont même été indiqués, sans que jamais leur emploi se soit généralisé. Je dirai plus loin quelques mots de ces procédés divers. Quant aux simples modifications du mode indiqué par Lémery, disons de suite qu'elles se réduisent à ceci : substituer au carbonate de potasse celui de soude ou un alcali caustique; ou bien faire fondre ensemble le sulfure d'antimoine et le composé alcalin et traiter la masse refroidie par l'eau bouillante.

Cette diversité de mode opératoire avait introduit dans la pratique médicale des kermès très-différents par leur composition chimique et leur activité thérapeutique; et cependant, malgré ces différences, malgré aussi la tendance de plus en plus prononcée à n'employer que des produits chimiquement définis, la réputation

du kermès n'avait fait que s'accroître. Dans les maladies des organes respiratoires, son action hyposthénisante, au moins égale à celle du tartre stibié, sans produire comme lui l'irritation du tube digestif; les bons effets que l'on en obtient dans les maladies de la peau et les engorgements scrofuleux, lui garantissent encore un succès de longue durée, et le placent parmi les agents les plus précieux de la thérapeutique.

Le Codex de 1866 a donc dû attacher une importance spéciale à ce composé, et lui assigner un mode définitif de préparation propre à donner un produit aussi beau que possible et toujours identique à lui-même. Le choix du procédé de Cluzel, basé sur les belles expériences comparatives de Soubeiran, est parfaitement justifié et par la beauté du produit et par l'activité plus grande que la plupart des médecins s'accordent à lui reconnaître. Il est à remarquer, d'ailleurs, qu'il est préparé au moyen d'un carbonate alcalin (le carbonate de soude) comme celui de Glauber qui a établi la réputation de ce médicament.

Quoi qu'il en soit, il m'a paru intéressant de réunir, sous une forme concise, les plus importants travaux faits sur le kermès et de résumer au moins les résultats obtenus dans leurs recherches par MM. Cluzel, Robiquet, Berzélius, Henry fils, H. Rose, Soubeiran et Méhu. Mon but est aussi modeste que ce travail lui-même. Je me suis proposé d'éviter ainsi à ceux qui, après moi, suivront les travaux de cette école, des recherches fort longues dans les annales de la science et la perte d'un temps que, plus heureux que moi, ils pourront peut-être employer plus utilement à faire de nouvelles recherches sur ce médicament. Puisse mon but être atteint, et puissent surtout mes savants professeurs accepter mon travail comme un témoignage de reconnaissance pour les exellentes leçons qu'ils m'ont données!

Avant d'entrer en matière, je vais exposer en quelques mots la division de cet opuscule, et la suite des expériences et des faits qui y seront consignés.

Dans un premier chapitre, je traiterai des préparations diverses du kermès. Après avoir rappelé succinctement le procédé de Glauber, et quelques autres qui n'ont qu'un intérêt historique et ne sauraient servir à préparer le kermès officinal, j'exposerai dans un second paragraphe les procédés usuels par voie sèche et par voie humide. M'attachant ensuite plus spécialement au procédé du Codex, je donnerai tous les détails sur le mode opératoire en y joignant les observations de M. Méhu, et les résultats que j'ai obtenus moi-même en répétant quelques-unes des expériences de cet habile observateur.

Le second chapitre sera une analyse succincte des divers travaux entrepris par les chimistes pour établir la théorie de la préparation et la composition du kermès. Je ferai en sorte de parler de ces travaux par ordre chonologique autant que cela ne nuira pas à la clarté du travail. Après avoir parlé des opinions de Cluzel et de Robiquet, je m'étendrai surtout assez longuement sur le *Mémoire* de Berzélius; car, si ses conclusions ont été sur quelques points erronées, il n'en est pas moins vrai que de son travail on peut déduire toute la théorie de l'action des alcalis sur le sulfure d'antimoine. Je parlerai ensuite des travaux de Henry fils, sur le vrai kermès officinal, et, à la suite des résultats énoncés par lui, je placerai ceux de Henry Rose et de Soubeiran, qui établissent d'une manière définitive tous les faits de cette préparation. Dans un second paragraphe, je traiterai avec beaucoup moins de détails de la préparation du kermès par voie sèche et des phénomènes de cette préparation. Enfin, je terminerai le chapitre par une digression en quelques mots sur le soufre doré d'antimoine.

Le troisième et dernier chapitre traitera des faits pratiques qui intéressent surtout le pharmacien, c'est-à-dire des moyens de constater la pureté du kermès et des quelques préparations officinales à base de kermès et de soufre doré d'antimoine.

CHAPITRE PREMIER.

DES PRÉPARATIONS DU KERMES.

I

DE QUELQUES PROCÉDÉS QUI N'ONT QU'UN INTÉRÊT HISTORIQUE.

Je serai bref sur ces procédés ; car, en les rappelant ici, je n'ai eu qu'un but : montrer l'importance que, de tous temps, l'on a attachée au kermès et les nombreux efforts qui ont été faits par les pharmaciens et les chimistes pour arriver à donner un produit toujours identique et beau.

1° *Procédé de Glauber*.

Ce procédé, qui servit la première fois à faire le kermès lorsque Glauber le découvrit, n'a plus jamais été usité depuis à cause de sa complication.

Glauber faisait bouillir le carbonate de potasse avec du sulfure d'antimoine pendant une heure et demie environ. Puis à la liqueur il ajoutait de l'alcool et il agitait. L'alcool se chargeait de la solution de kermès dans le sulfure de sodium, et venait surnager une

liqueur dense formée par la solution aqueuse de carbonate de potasse. On décantait cet alcool et on le distillait. Le produit resté dans l'appareil distillatoire était lavé à l'eau froide, séché et conservé dans des flacons bouchés.

2° *Procedé de Lémery.*

Je ne décrirai pas de nouveau ce procédé dont j'ai déjà parlé dans l'introduction de ce travail.

3° *Procédé de Bergès.*

Le procédé de Lémery ne donnant, par la première opération, qu'une faible quantité de kermès et le produit des deux autres étant moins beau, Bergès chercha à le modifier et publia la formule suivante (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, Ire série, tome VII).

Prenez :

Potasse très-pure et légèrement caustique	6 livres
Sulfure d'antimoine	3 —

Mêlez exactement ces deux matières et faites-les bouillir pendant une demi-heure dans vingt-quatre livres d'eau pure. Filtrez la liqueur, et, après le dépôt de kermès, décantez-la et faites-la bouillir sur le résidu en ajoutant au moment de l'ébullition une once et demie de soufre. Bergès affirme avoir, dans cette seconde opération, recueilli la même quantité de kermès très-beau que dans la première.

4° *Procedé de Fabroni.*

Fabroni n'a que très-légèrement modifié le procédé de Berzélius dans un but économique. Il substitue le tartre brut aux alcalis ou à leurs carbonates et indique comme doses :

Une partie de sulfure d'antimoine
Et quatre parties de tartre brut.

« On chauffe le tout dans un creuset, dit-il, et on le retire du feu lorsqu'il est rouge et que la cessation de la fumée vient d'annoncer la décomposition totale du tartre acide. On extrait le kermès par l'eau. La quantité du produit, ajoute l'auteur, est la plus abondante possible, et sa teinte est très-foncée et très-belle. Cette abondance du kermès ne nuit pas à la quantité ni à la teinte du soufre doré que l'on précipite à la suite de la manière ordinaire. »

On conçoit combien ce procédé s'éloigne peu de ceux par voie sèche que nous verrons bientôt, puisque la calcination de la crème de tartre donne toujours le flux noir qui est du carbonate de potasse mêlé de charbon.

5° *Procédé de Musculus.*

Sous le titre : *Préparation du soufre doré et de l'oxyde d'antimoine sulfuré rouge par déplacement*, Musculus publia le mode opératoire suivant.

Prenez :

Chaux vive éteinte avec de l'eau pure	6 parties
Carbonate de potasse ou de soude sec	4 —
Sulfure d'antimoine en poudre très-fine	2 —
Sable bien pur et lavé	8 —

Faites un mélange de ces matières et introduisez-le dans la méthode de déplacement, et versez dessus de l'eau pure jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne donne plus de précipité par l'addition d'acide chlorhydrique. Il suffit ensuite, pour obtenir le kermès, de traiter ce liquide par du bicarbonate de soude ou un courant d'acide carbonique. Si l'on veut avoir du soufre doré d'antimoine (l'oxyde d'antimoine sulfuré orangé), il faut ajouter au mélange de matières :

Une partie de fleurs de soufre

et précipiter la liqueur par l'acide chlorhydrique.

M. Boullay, dans une note sur ce procédé, dit que le soufre doré ainsi obtenu est très-beau, et que le kermès peut aussi être presque aussi beau que celui de Cluzel, pourvu qu'on se serve de carbonate de soude et qu'avant de précipiter la liqueur on l'étende de son poids d'eau de rivière bien privée d'air.

Dans tous les cas, cette méthode est intéressante à un double point de vue : par sa simplicité et par le fait curieux de l'emploi de la méthode de déplacement pour la préparation d'un composé minéral.

A la suite de ces procédés, on pourrait en mentionner beaucoup d'autres, mais ce serait dépasser les bornes que je me suis assignées dans ce travail et le surcharger, d'ailleurs, de faits peu importants. Contentons-nous de citer en passant le procédé très-compliqué de Liance et celui qui consiste à traiter une solution d'émétique par l'hydrogène sulfuré, en ajoutant toutefois que ce dernier ne donne pas de véritable kermès.

II

PROCÉDÉS USUELS DE FABRICATION.

1° Par voie sèche. — Procédé de Berzélius.

Sulfure d'antimoine.	3 parties.
Carbonate de potasse.	8

On pulvérise finement et on mélange ces deux matières, puis on les place dans un creuset couvert, où on les fait fondre. Lorsque la masse est refroidie, on la brise par morceaux et on l'épuise par l'ébullition pendant deux heures environ dans dix à douze fois son poids d'eau. On filtre alors sur un entonnoir chauffé légèrement, en recueillant la liqueur dans des terrines entourées d'eau chaude, afin que le refroidissement se fasse lentement. On couvre ces terrines, et après le refroidissement complet on recueille le kermès qui s'est déposé. On le lave avec soin sur un filtre avec de l'eau froide et on le fait sécher à l'abri de la lumière et à une température peu élevée.

Les eaux mères, bouillies de nouveau avec le résidu resté dans la chaudière, peuvent fournir de nouvelles quantités de kermès de moins en moins beau.

Le produit de ce procédé est d'un brun rougeâtre peu foncé, privé de ce velouté caractéristique du bon kermès. En remplaçant le carbonate de potasse par celui de soude, on obtient, il est vrai, un composé plus foncé, mais peu velouté encore. Dans l'un et l'autre cas, le seul avantage que l'on puisse trouver à se servir de la voie sèche consiste à obtenir de très-fortes proportions de kermès,

et à n'employer que de faibles quantités d'eau ; encore ce dernier avantage est-il largement compensé par la nécessité d'employer une forte chaleur et d'augmenter la quantité de combustible.

Le rendement plus grand peut donc seul expliquer l'intérêt que trouvent de trop nombreux fabricants à substituer au kermès de Cluzel ou à y mélanger le kermès obtenu par voie sèche, qui devrait être uniquement réservé pour l'usage vétérinaire.

2° *Par voie humide. — Procédé de Cluzel.*

En 1806, la Société de pharmacie de Paris, désireuse de remédier aux différences très-grandes que présentaient les kermès du commerce, proposa un prix pour le chimiste qui donnerait un procédé fournissant du kermès toujours identique, et qui indiquerait les raisons des variations des kermès préparés par un même procédé.

Cluzel jeune mérita ce prix par un long travail où il étudia successivement l'influence des doses relatives de composé alcalin et de sulfure d'antimoine, celle de la nature du composé alcalin et celle du mode opératoire, sur l'aspect du kermès obtenu.

Le procédé auquel il s'arrêta est encore aujourd'hui le seul ordonné par le Codex de 1866, et, je l'ai déjà dit, ce choix est justifié pleinement. Je vais donc le décrire, ainsi que les précautions indiquées par la Pharmacopée française, me réservant de revenir un peu sur ce sujet en parlant des travaux de M. Méhu.

Prenez :

Sulfure d'antimoine en poudre très-fine.	10	parties.
Carbonate de soude cristallisé. . . .	225	—
Eau de rivière.	2500	—

On porte l'eau à l'ébullition dans une chaudière en fonte ou en tôle, afin d'expulser l'air qui y était dissous, puis on y ajoute le carbonate de soude et enfin la poudre de sulfure d'antimoine. On continue l'ébullition pendant une heure environ, puis on retire le feu; on laisse déposer, on décante la liqueur claire et on filtre le reste bouillant, en recueillant le tout dans des terrines qui sont elles-mêmes plongées dans l'eau chaude afin que le refroidissement se fasse avec autant de lenteur que possible. Après la fin de la filtration, on couvre ces terrines et on laisse la solution se refroidir. Le lendemain on trouve le kermès déposé, on le jette sur un filtre, on le lave avec de l'eau froide non aérée, on l'exprime entre des feuilles de papier sans colle ou des doubles de linge, et on le sèche dans une étuve légèrement chauffée.

Les eaux mères qui ont laissé déposer le kermès peuvent, par une ébullition nouvelle sur le résidu de la chaudière, fournir de nouveau du produit, et l'on peut même renouveler cette opération une troisième fois. Mais le kermès de ces deux derniers traitements est loin d'être aussi beau que celui du premier; il devient de plus en plus rougeâtre, et pour éviter autant que possible cet inconvénient, on est obligé d'ajouter alternativement une fois du carbonate de soude et l'autre fois du sulfure d'antimoine. Mieux vaudrait même se borner à recueillir uniquement pour l'usage médical le produit de la première opération.

Le kermès obtenu par ce procédé est d'une magnifique couleur brune foncée et très-velouté, il est d'ailleurs plus actif que tous les autres. Mais on peut encore adresser un reproche à cette méthode, car elle ne donne que de très-faibles quantités de produit et exige l'emploi de masses considérables de liquide, c'est à peine si l'on obtient un poids de kermès égal à celui du sulfure d'antimoine employé.

Je n'indiquerai pas ici les procédés d'analyse propres à faire distinguer le kermès préparé par le procédé de Cluzel; leur complication les rend inutiles dans la plupart des cas au pharmacien. Le seul moyen d'être sûr du médicament qu'on emploie, est de le préparer toujours soi-même; avec les produits de l'industrie on est trop exposé à remplacer un médicament très-actif par une substance plus ou moins inerte.

A tous ces détails ajoutons encore qu'on ne saurait impunément remplacer dans cette préparation le carbonate de soude par celui de potasse. Quoique cette substitution rapproche encore plus le procédé, de ceux de Glauber et de Lémery qui ont établi la réputation du kermès, on doit s'en garder, car le kermès obtenu est d'un brun plus pâle et moins velouté, et son activité est moins grande. La proportion de produit que l'on obtient est très-peu plus forte, et son aspect, même avec des manipulations en apparence identiques, peut présenter des variations assez grandes, sans doute à cause de la proportion plus ou moins forte de potasse caustique que peut contenir le sel de tartre du commerce.

Procédé de Pidérit.

Pidérit, désireux d'obtenir une plus forte proportion de kermès en employant de plus faibles quantités de liquide, a proposé de remplacer les carbonates alcalins par les alcalis caustiques. Ce procédé permet de plus de réduire beaucoup la quantité de composé alcalin, et ce fait est facile à comprendre, si l'on considère que dans la préparation par les carbonates, la plus grande partie de ces corps ne sert, pour ainsi dire, qu'à absorber l'acide carbonique dégagé par la faible proportion qui entre en réaction.

Prenez :

Potasse caustique liquide	3 parties.
Sulfure d'antimoine pulvérisé	1
Eau de rivière	1

Opérez comme dans le procédé de Cluzel.

Il est à remarquer que les alcalis caustiques attaquant le sulfure d'antimoine avec une énergie bien plus grande que leurs carbonates, ou plutôt ces derniers ne produisant l'attaque qu'après une décomposition partielle préalable, on peut se dispenser de réduire le sulfure d'antimoine en poudre très-fine, et diminuer de beaucoup la durée de l'ébullition.

Mais à côté de ces avantages que présente la manipulation, il faut placer l'inconvénient beaucoup plus grave d'obtenir un kermès beaucoup moins beau, moins actif que celui de Cluzel, et que l'on doit surtout rejeter de la pratique médicale à cause de sa composition toute différente, puisque, suivant Berzélius et Henry Rose, on n'y trouve pas d'oxyde d'antimoine en quantité notable, tandis qu'il contient, paraît-il, des proportions beaucoup plus fortes de métal alcalin sulfuré ou oxydé.

La substitution de la soude à la potasse ne fournit pas un médicament notablement meilleur.

III

DES CAUSES QUI MODIFIENT L'ASPECT ET LA BEAUTÉ DU KERMÈS.

1° *Remarques générales sur tous les procédés.*

J'ai déjà dit que, dans son travail publié en 1807, Cluzel avait cherché à étudier l'influence de la plupart des causes sur la beauté

du kermès. Il finit par admettre, comme conclusion, que les différences d'aspect de ce corps dépendaient de la proportion plus ou moins forte de soufre qu'il pouvait contenir. Aujourd'hui, cette cause n'est plus admissible, et il résulte clairement des expériences de MM. H. Rose et Soubeiran, que nous étudierons dans le chapitre suivant, que les quantités d'oxyde d'antimoine, et surtout de sulfure alcalin (Soubeiran), sont les vrais motifs de cette variété d'aspect. Le mode d'arrangement moléculaire du kermès n'est pas non plus sans influence (Méhu).

Les expériences comparatives de Soubeiran, dont la substance se trouve résumée dans les quelques remarques faites dans le paragraphe précédent à la suite de chaque procédé, ont nettement établi les faits suivants :

1° La voie humide fournit des hermès d'un plus bel aspect et d'une activité plus grande que ceux que l'on obtient par voie sèche.

2° Les kermès obtenus au moyen des alcalis caustiques ne doivent pas être considérés comme officinaux ; leur composition est variable et différente de celle du vrai kermès obtenu avec les carbonates alcalins.

3° Enfin, les composés de sodium donnent des produits plus beaux et plus actifs que ceux de potassium, et l'on doit s'arrêter, par conséquent, au procédé de Cluzel qui réunit toutes les conditions voulues pour l'obtention d'un bon produit.

2° *Remarques particulières au procédé de Cluzel.*

J'ai indiqué, dans le second paragraphe de ce chapitre, les précautions indiquées par le Codex dans cette préparation : une ébullition prolongée pendant deux heures et le refroidissement très-

lent des liqueurs filtrées sont les principales. M. Méhu, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, a étudié plus spécialement l'influence de ces causes, et a fait de ses expériences l'objet d'un *Mémoire* inséré dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome VIII, page 99, 5e série.

Après avoir préparé, en 1860, plus de cent fois du kermès en variant les conditions de la manipulation, il a constaté que :

1° L'ébullition prolongée pendant une heure est au moins inutile. Le kermès obtenu est, au contraire, plus beau et plus velouté lorsque l'ébullition dure un quart d'heure au plus.

2° Contrairement à l'opinion générale, admise par le Codex, l'influence de la lenteur du refroidissement est nulle. M. Méhu a préparé du kermès en refroidissant brusquement la solution filtrée dans une terrine entourée de neige ; et toutes conditions égales, d'ailleurs, il l'a obtenu aussi beau que celui qui se dépose d'une liqueur dont le refroidissement dure deux jours.

3° Le kermès commence à se déposer de ses dissolutions vers la température de 70 degrés. Celui qui se dépose entre 70 et 35 degrés est d'un brun violacé velouté. Au-dessous de 32 degrés, le produit est plus rouge et renferme plus de combinaison d'oxyde d'antimoine avec la soude.

4° Enfin, le velouté du kermès est d'autant plus beau que le kermès a été tamisé à travers un tissu plus serré.

M. Méhu conclut de l'ensemble de ses observations que, pour obtenir un kermès toujours identique, il convient de modifier légèrement les médications du Codex. Il serait bon de réduire à un quart d'heure la durée de l'ébullition ; séparer et considérer comme seul produit officinal le kermès qui se dépose à une température supérieure à 35 degrés. Il est inutile de ralentir artificiellement le refroidissement. On doit donc filtrer les eaux mères à 35 degrés,

laisser ce liquide en repos pendant deux jours, séparer et rejeter comme inutiles les produits secondaires qu'il abandonne avant de le faire servir à une nouvelle opération.

J'ai fait sur ce même sujet quelques expériences comparatives dont je vais rapporter ici les résultats.

1° J'ai préparé du kermès en suivant de point en point les indications du Codex; le refroidissement de la liqueur a duré neuf heures et demie par un temps très-chaud, la température finale a varié pendant la dernière demi-heure entre 13 et 15°, avec des oscillations diverses, A.

2° J'ai préparé du kermès au moyen d'un quart d'heure d'ébullition seulement, et j'ai laissé le refroidissement s'accomplir dans l'air du laboratoire, sans le ralentir ni l'accélérer; il a duré quatre heures et demie pour atteindre le même terme que le précédent, B.

La comparaison de ces deux kermès ne m'a pas offert de différence bien sensible. Si toutefois il y en avait une véritable, elle serait en faveur du premier.

J'ai voulu alors m'assurer si cette différence tenait à la durée de l'ébullition ou bien à celle du refroidissement. Pour cela, j'ai fait les deux expériences suivantes.

3° et 4° J'ai préparé du kermès par une heure d'ébullition et une autre quantité par un quart d'heure d'ébullition, et j'ai soumis les liqueurs à un refroidissement identique et brusque, obtenu au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel dont la température minima a été de 4° au-dessous de zéro.

Dans les deux cas, j'ai obtenu des kermès (C et C') que je considère comme identiques et infiniment moins beaux que les deux premiers, mais plus abondants surtout dans le cas où l'ébullition avait duré une heure.

Je suis donc porté à croire que, contrairement à l'opinion de

M. Méhu, la lenteur du refroidissement des liqueurs influe sur la beauté du kermès, mais j'admets parfaitement avec lui que cette influence est très-faible lorsque la température n'est pas trop brusquement abaissée, et que, surtout en été, il est peu utile de ralentir artificiellement le refroidissement, tandis que cette précaution est nécessaire dans les grands froids de l'hiver.

J'ai voulu alors étudier quel pouvait être le résultat de la séparation des produits qui se déposent au-dessous de 35°, et dans ce cas j'ai acquis la certitude de l'importance de cette séparation.

5° J'ai en effet préparé un kermès au moyen d'une ébullition d'une demi-heure environ, et j'ai laissé le refroidissement s'accomplir d'une manière naturelle dans l'air du laboratoire qui, d'ailleurs, était très-chaud (le thermomètre y marquait plus de 30°). Au bout de trois heures et demie seulement, le liquide étant arrivé à une température de 36°,5, fut filtré, et le produit recueilli, lavé et séché avec soin. J'ai obtenu ainsi le kermès D, qui est incontestablement plus beau que tous les autres. D'ailleurs le produit qui s'est déposé ensuite par un plus grand refroidissement de l'eau mère était rouge brique pâle et ne pouvait évidemment qu'altérer la couleur du premier si on l'y avait mélangé.

Il y a donc un avantage réel au point de vue de la qualité du kermès à faire cette séparation, et je dois ajouter même que la quantité de produit perdu ainsi est insignifiante, car, dans mon opération où j'avais employé 30 grammes de sulfure d'antimoine, et 640 grammes de carbonate de soude, je n'ai pu recueillir de ce produit secondaire une quantité suffisante pour être présentée comme échantillon ; je l'estime tout au plus à 1 gramme 50 centigrammes.

Enfin l'ennui d'employer des quantités de liquide aussi grandes que celles que prescrit le Codex, m'a fait essayer si l'on ne pourrait

pas les diminuer, en ayant soin d'opérer la séparation dont il vient d'être question.

6° L'expérience faite en diminuant de moitié la quantité d'eau en prolongeant l'ébullition pendant une demi-heure, et laissant le refroidissement s'accomplir comme dans l'opération précédente, m'a fourni le kermès E qui ne saurait être comparé au précédent et doit être rejeté de l'usage médical.

J'ai répété deux fois chacune de ces six expériences. Les manipulations 1°, 2°, 5° m'ont constamment donné des produits identiques chacun à chacun. Les kermès ont au contraire différé d'aspect dans les deux autres modes opératoires.

J'ai terminé enfin cette série d'essais en séparant au tamis de soie de petites quantités des kermès A, B et D, et chaque fois ces petites portions de poudre ont pris un aspect plus velouté.

De tous ces résultats je devrais donc conclure que :

1° L'ébullition d'une heure peut être réduite au moins à la moitié de cette durée sans inconvénient sensible.

2° Il est inutile de ralentir d'une manière exagérée le refroidissement; pendant l'hiver seulement il est nécessaire d'entourer les terrines d'un vase rempli d'eau chaude.

3° La séparation des produits déposés au-dessous de 35° augmente beaucoup la beauté du kermès, et cette précaution pourrait être prescrite avec avantage à l'avenir.

4° Enfin, le tamisage à travers un tissu serré donne au kermès son velouté le plus beau, mais comme cette opération ne peut changer évidemment son activité, elle me paraît complétement inutile, les pharmaciens devant uniquement avoir pour but la qualité et non la beauté du produit.

Mais je n'ose encore affirmer ces conclusions d'une manière définitive, car les unes sont en contradiction avec le Codex, les autres

s'éloignent des observations de M. Méhu, et ce serait sans doute trop de présomption de vouloir les faire admettre, surtout après un si petit nombre d'expériences. Je me borne donc, pour le moment à l'exposé qui précède, me réservant de revenir plus tard sur ce sujet intéressant, que je prends ici l'engagement de travailler sérieusement.

ADDENDA.

Je me suis assuré, ces jours derniers, de l'influence que possède la température de dessication sur la beauté du kermès, et j'ai été moi-même étonné de son importance. Les deux kermès F et F' ont été préparés comme l'une de mes opérations d'examen pratique, dans la même chaudière; ils se sont séparés de la même eau-mère que j'ai ensuite filtrée sur deux filtres différents, lorsqu'elle a eu atteint, par un refroidissement de cinq heures, la température de 37°. L'un des filtres a été placé dans une armoire à la température du laboratoire (20 à 30°), et m'a fourni le kermès F, qui me semble le plus beau des 8 échantillons; l'autre filtre, mis à l'étuve, y a été chauffé jusque vers 70 à 75°, et m'a fourni le kermès F', d'un rouge brun sale et presque dépourvu de velouté, quoiqu'il ait été tamisé au tamis de soie.

J'ai cru devoir ajouter ici ce fait, à cause de son importance que j'étais loin de supposer aussi grande.

CHAPITRE II.

THÉORIE DE LA FORMATION DU KERMÈS. — SA COMPOSITION.

I

KERMÈS PAR VOIE HUMIDE.

Le premier travail important entrepris sur le kermès est celui de Cluzel (*Annales de chimie*, tome LXIII, année 1807) dont j'ai déjà parlé plusieurs fois. Les expériences de Cluzel, quoique peu concluantes, établissent que le kermès varie suivant les proportions de soufre qu'il contient et que celui qu'on obtient par son procédé est « un hydrosulfure neutre d'antimoine. » Cette opinion fut admise à cette époque jusque vers 1812; mais disons de suite que le premier de ces faits est inexact, et que le second est erroné dans ce sens que le protosulfure d'antimoine ne constitue pas seul le kermès.

En 1812, Robiquet reprit cette étude et se livra à un certain nombre d'expériences dont les résultats les plus importants sont les suivants. Le kermès cède à l'acide chlorhydrique très-étendu une certaine quantité d'oxyde d'antimoine sans donner d'hydrogène sulfuré. Chauffé dans un appareil distillatoire, il perd de l'eau,

dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu de soufre et d'oxysulfure d'antimoine[1].

Du premier de ces faits il était aisé de conclure que le kermès contient de l'oxyde d'antimoine ; le second prouve qu'il contient de l'eau et une matière oxygénée. Robiquet en conclut donc, suivant la nomenclature de son époque, que c'était un « sous-hydro-sulfate d'oxyde d'antimoine, » tandis que dans le langage chimique de notre époque nous dirions sans préjuger au delà de ce qu'indiquent ces expériences, que le kermès contient du sulfure d'antimoine hydraté et de l'oxyde d'antimoine.

Les conclusions de Robiquet semblèrent se vérifier par une expérience de Gay Lussac. Ce chimiste ayant fondu du kermès, le soumit dans cet état à un courant d'hydrogène sec, et recueillit de l'eau à l'extrémité de l'appareil. Le kermès contenait donc une matière oxygénée.

Les faits en étaient là lorsque Berzélius vint donner une étude plus approfondie de ce sujet. Dans un long travail sur les sulfures, ce chimiste fut conduit à s'occuper plus spécialement du kermès et du soufre doré d'antimoine, par des considérations que je vais extraire de son mémoire (*Annales de Physique et de Chimie*, tome XX, page 225 — 1re série) en commençant l'analyse de ce long travail.

Résumé des travaux de Berzélius. — Si les expériences de Berzélius l'ont conduit à quelques conséquences erronées, on doit l'attribuer au peu de perfection des moyens que possédait alors la

1. Suivant Robiquet, il se dégagerait aussi de l'ammoniaque, mais ce fait semble controuvé, car aucun auteur, à ma connaissance du moins, ne mentionne la présence de l'azote dans le kermès.

science, moyens que Berzélius, comme tous les chimistes de cette époque, a puissamment contribué à perfectionner de façon à nous mettre à même de contrôler et de corriger même leurs admirables travaux. Il n'en est pas moins vrai que ce mémoire est un des points les plus importants de l'histoire du kermès, et que, seul, il nous donne déjà le moyen de faire la théorie de sa production, en ne laissant aux chimistes postérieurs que le soin de revoir quelques faits en détail, et d'établir d'une manière définitive la composition du kermès, surtout en ce qui a trait aux produits secondaires.

« Tous les sulfures métalliques solubles dans les alcalis, dit Berzélius, le sont intégralement, et sont ensuite précipités sans altération par un acide versé dans cette solution. Le sulfure d'antimoine, au contraire, se comporte tout autrement ; les alcalis ne le dissolvent qu'incomplétement et laissent un résidu qu'une longue ébullition, dans une faible solution alcaline, a peine à faire disparaître.

« La solution bouillante d'abord obtenue, abandonnée au refroidissement, dépose spontanément du kermès.—Si à la liqueur décantée on ajoute alors un acide, peu à peu et avec précaution, on voit tout d'abord se former, sans dégagement d'hydrogène sulfuré, un précipité jaune qui passe bientôt au brun foncé. C'est du kermès. Si alors on ajoute un excès d'acide, il se forme un précipité dont la teinte rouge claire ne change plus. C'est du soufre doré d'antimoine. Sa production est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré. »

Pour arriver à une explication satisfaisante de ces faits, Berzélius chercha à résoudre les trois questions suivantes : 1° Quel est le corps oxydé qui prend naissance quand on dissout le sulfure d'antimoine dans la potasse? 2° Quelle est la nature du résidu que la potasse laisse indissous? 3° Quels sont les deux précipités qui prennent naissance, l'un spontanément ou par l'addition d'une faible

quantité d'acide ; l'autre par l'addition d'une plus forte proportion d'acide?

Dans une longue série d'expériences, il constata la présence de l'oxyde d'antimoine dans les eaux mères du kermès préparé au moyen de la potasse caustique; il vit par un essai direct que la potasse mise en contact avec le sulfure d'antimoine récemment préparé et humide, fournit par une réaction assez vive une poudre jaune où il démontra la présence de l'oxyde d'antimoine uni à l'alcali, celle du crocus (oxysulfure d'antimoine), et celle du sulfure de potassium.

Enfin, par une expérience directe sur l'oxychlorure d'antimoine, il démontra que la potasse pouvait donner avec l'oxyde d'antimoine une combinaison peu soluble par elle-même, mais capable de se dissoudre dans un excès d'alcali.

Thenard père, relatant les résultats de ces expériences et de beaucoup d'autres dont les détails sont compris dans le mémoire de Berzélius, s'exprime ainsi (Chimie de Thenard 1821, 3e volume page 401).

« Lorsqu'on traite le sulfure d'antimoine à plusieurs reprises par des dissolutions alcalines, il en résulte un résidu qui contient tout à la fois du protoxyde d'antimoine uni à de l'alcali, et du sulfure d'antimoine non altéré en combinaison avec ce protoxyde. Le résidu forme tout près de la moitié du sulfure.

« 2° La liqueur tient en dissolution savoir : du sous-hydrosulfure de potasse (monosulfure de potassium et excès d'alcali), qui, par le contact de l'air, passe plus ou moins à l'état d'hydrosulfure sulfuré (polysulfure de potassium); du kermès dont une partie se dépose par l'abaissement de température; et un composé de potasse et de protoxyde d'antimoine.

« 3° Le kermès se dissout avec effervescence ou dégagement de

gaz hydrogène sulfuré dans l'hydrosulfure neutre de potasse ; il est plus soluble à chaud qu'à froid; et l'on remarque aussi qu'il se dissout en plus grande quantité dans l'hydrosulfure concentré que dans l'hydrosulfure étendu.

. . . .

« 6° Le kermès se dissout entièrement dans l'acide hydrochlorique avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré pur ; et l'acide se trouve uni après la dissolution à du protoxyde d'antimoine (c'est-à-dire qu'on obtient une solution de protochlorure d'antimoine sans résidu). »

Avec ces faits il nous est facile de concevoir toutes les réactions qui s'effectuent dans le liquide pendant l'ébullition. Par un échange de leurs éléments une partie de la potasse se transforme en sulfure de potassium, et une partie du sulfure d'antimoine se change en oxyde d'antimoine. Le sulfure de potassium s'unit au sulfure d'antimoine, et l'oxyde de ce métal s'unit partie à la potasse, partie au sulfure métallique pour former le crocus. Il en résulte donc un résidu formé du sulfure d'antimoine en excès, de crocus et d'une grande partie de la combinaison d'oxyde d'antimoine à l'alcali. Dans la solution filtrée on trouve au contraire le reste de cette combinaison dissoute à la faveur de l'excès d'alcali, et le sulfure d'antimoine (kermès de Berzélius) dissous dans le sulfure alcalin.

Toute cette théorie fut nettement donnée par Berzélius, et il en conclut que le sulfure neutre d'antimoine se précipitant seul par le refroidissement constituait le kermès. Ce résultat, faux si l'on considère le véritable kermès des officines, se trouvait en effet vérifié par les analyses qu'il fit du kermès obtenu par les alcalis caustiques. Mais ce fut surtout dans ce qui suit que Berzélius fut induit en erreur. Le passage suivant est textuellement extrait de son mémoire.

« On sait que le sulfure d'antimoine se dissout si bien dans le carbonate de potasse à l'ébullition que Scheele a indiqué cette méthode pour la préparation du kermès. Je fis donc bouillir du sulfure d'antimoine avec une dissolution de sous-carbonate de potasse, et je recueillis les vapeurs qui se dégagèrent dans de l'eau de chaux; mais je n'obtins pas une trace d'acide carbonique, et cependant le liquide avait dissous une portion du sulfure d'antimoine qui fut précipitée par le refroidissement. La liqueur traitée par l'acide muriatique donna du sulfure d'antimoine et pas une trace d'hydrogène sulfuré. Dans une autre expérience, la liqueur fut traitée par le nitrate de cuivre sursaturé d'ammoniaque, et ensuite mêlée d'acide nitrique sans qu'il parût aucune trace d'oxyde d'antimoine. Il paraît donc que ce n'est qu'une simple dissolution.

Ces faits, qui méritent d'être rapportés comme témoignage des efforts faits par Berzélius pour arriver à la connaissance de la composition du kermès, sont entachés d'erreurs nombreuses. Les travaux de M. Henry fils, quoique l'ayant conduit à une conclusion encore peu exacte, vont nous prouver qu'il y a dans la préparation par les carbonates alcalins, comme dans la préparation par les alcalis, une suite de réactions à peu près semblables.

Travaux de Henry fils. — Le mémoire de Henry fils après avoir rappelé les diverses opinions émises jusqu'à son époque, donne la description de dix expériences, portant toutes sur le kermès de Cluzel, et répétées par l'auteur sur le kermès obtenu au moyen du carbonate de potasse. Les premières constatent ce que Berzélius avait déja annoncé, qu'il ne se dégage pas d'acide carbonique pendant l'ébullition de la solution de carbonate alcalin sur le sulfure d'antimoine; elles ajoutent ce fait nouveau, qui est l'explica-

tion du premier; à savoir qu'une partie du carbonate neutre se transforme en sesquicarbonate ou en bicarbonate, car l'eau mère du kermès ne précipite plus complétement par les sels de magnésie. Dans les deux expériences suivantes (troisième et quatrième du mémoire) Henry fils démontra dans les eaux mères du kermès la présence du monosulfure de sodium qu'il isola au moyen de l'alcool et celle d'une certaine quantité de kermès restant dissous dans l'excès de carbonate alcalin. La cinquième de ces expériences montre que lorsqu'on préserve la liqueur du contact de l'air, les acides en précipitent du monosulfure d'antimoine brun et non du soufre doré.

Ce dernier fait nous servira plus tard à expliquer la formation du soufre doré d'antimoine. Les quatre premiers essais vont au contraire nous servir immédiatement à établir les phénomènes de la préparation du kermès du Codex.

Une partie du carbonate de soude se trouve décomposé, cède son acide carbonique au reste, tandis que la soude provenant de cette décomposition réagit sur le sulfure d'antimoine et donne lieu, comme on l'a vu précédemment, à de l'oxyde d'antimoine combiné à l'alcali, à du sulfure alcalin combiné au sulfure d'antimoine et à du crocus. Une partie de la première combinaison reste insoluble avec l'excès de sulfure d'antimoine et le crocus. La liqueur filtrée retient au contraire le sulfure d'antimoine en combinaison avec le monosulfure de sodium et le reste de la combinaison d'oxyde d'antimoine et d'alcali dissous dans le carbonate neutre et le sesquicarbonate de soude.

Restent maintenant à interpréter les faits qui se passent pendant le refroidissement, et à connaître la composition du kermès; c'est sur ce sujet que Henry fit ses cinq dernières expériences.

Il dosa d'abord séparément le soufre dans le kermès et obtint :

0,340 de soufre pour 2 de kermès.

Puis, par deux procédés différant légèrement, il dosa d'abord l'antimoine transformé à l'état d'oxyde d'antimoine, seulement ; puis à la fois le soufre et l'antimoine. En traitant 2 grammes de kermès il obtint les doses suivantes :

1er essai	Oxyde d'antimoine	1,432
2e essai	Oxyde d'antimoine	1,467
	Soufre	0,348

De ces résultats il nous est déjà facile de conclure que, d'après la connaissance des équivalents, tout l'antimoine du kermès ne peut être transformé en sulfure par la dose de soufre reconnue par Henry.

En effet, si nous posons la proportion

$$\frac{Sb\,O^3 = 146}{Sb = 122} = \frac{1,467}{x}$$

nous trouvons que la quantité x d'antimoine = 1,2258.

Or, si de la même manière nous cherchons la quantité *y* d'antimoine que 0,348 de soufre peuvent transformer en monosulfure, nous avons l'autre proportion

$$\frac{S^3 = 48}{Sb = 122} = \frac{0,348}{y}$$

$$\text{D'où } y = \frac{0,348 \times 122}{48} = 0,8845$$

Par la comparaison de x et de y nous trouvons que : 0,3413 d'antimoine existent dans le kermès à un autre état que celui de sulfure SbS^3. — Un pareil calcul poussé plus loin encore nous montrerait que la quantité d'oxyde d'antimoine correspondante serait de 0,4084. Mais des nombres ainsi obtenus par des considérations purement théoriques ne sauraient être admissibles dans une science comme la chimie uniquement basée sur l'expérience. Voyons donc les derniers résultats obtenus par Henry.

Ayant traité du kermès par la crème de tartre il retrouva dans la solution l'oxyde d'antimoine et dans le résidu le sulfure selon les proportions suivantes : Pour 1 gramme de kermès

Sulfure d'antimoine	0,625
Oxyde —	0,274
Eau et perte .	0,101

Ces nombres ne sont peut-être pas absolument vrais, car Soubeiran avait déjà montré que le sulfure d'antimoine peut être lui-même attaqué par la crème de tartre si l'on prolonge l'ébullition. Mais il est au moins prouvé par cette expérience que le kermès contient de l'oxyde d'antimoine.

L'auteur continuant son travail montre enfin dans sa neuvième expérience que le kermès contient de l'alcali. Pour cela, après l'avoir bien lavé à froid et décomposé par l'acide chlorhydrique, il ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur, l'évapore à siccité, redissout le résidu, le précipite par l'hydrogène sulfuré, et filtré : ce liquide évaporé puis calciné lui fournit des traces de sulfate de soude.

Enfin dans une dixième expérience Henry montra que par des lavages à l'eau bouillante on pouvait enlever au kermès presque tout l'oxyde d'antimoine, cet oxyde se dissolvant à la faveur de l'alcali.

Concluant de ces faits il dit que le kermès est un oxysulfure d'antimoine contenant une trace d'alcali qui peut-être ne fait pas partie constituante du composé, et il donne comme résultat définitif de ses analyses :

Deux grammes de kermès contiennent :

Sulfure d'antimoine	0,640
Oxyde —	0,265
Eau	0,959
Alcali	une trace.

(Journal de Ph. et de Ch. 1re série, tome XIV, page 545.)

Ce mémoire a pour nous la plus grande importance; après nous avoir fait connaître tous les phénomènes qui se passent dans la première phase de la préparation du kermès officinal, il nous montre presque tous les composes qui concourent à la constitution de ce médicament, il ne nous reste plus qu'à parler brièvement des résultats obtenus par MM. H. Rose et Soubeiran pour arriver au but final que nous nous sommes proposé.

Mentionnons d'abord en passant un travail de M. Liebig analysé dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* (tome XX, page 168), où ce chimiste après de longues expériences conclut que le véritable kermès ne se dépose que des dissolutions qui contiennent l'oxyde d'antimoine, ou bien où cet oxyde peut se former aux dépens des oxydes alcalins. Que tous les précipités qui se forment dans d'autres conditions ne sont pas des kermès. Que le kermès doit être consideré comme un oxysulfure auquel il assigne une composition fixe et suivant la loi des proportions définies.

Travaux de MM. H. Rose et Soubeiran. — Nous trouvons le résumé de tout ce qui nous intéresse de ces travaux, dans une courte

note insérée par Soubeiran au *Journal de Pharmacie et de Chimie* (tome XXVII, page 296). — M. Rose s'est assuré que la proportion d'oxyde d'antimoine dans le kermès est essentiellement variable; il admet qu'elle est nulle dans les kermès analysés par Berzélius, préparés par les alcalis caustiques; et en un mot, que plus il y a d'alcali caustique dans la liqueur, plus cette proportion est faible. Par-conséquent le kermès obtenu au moyen du carbonate de potasse doit contenir moins d'oxyde d'antimoine que celui que l'on prépare avec le carbonate de soude, à cause de la présence fréquente d'un peu d'alcali libre dans le premier.

Enfin, M. Rose dit que l'action de l'air sur la liqueur détermine la formation de persulfure d'antimoine que l'on retrouve toujours, combiné au sulfure alcalin, souvent polysulfuré lui-même dans le kermès.

Quoi qu'il en soit de ce dernier fait, peu important d'ailleurs par les traces très-faibles de ce composé, que M. Roze prétend avoir trouvées dans le kermès officinal, le fruit important à retirer de ce qui précède, est que le kermès n'est pas, comme on l'avait cru, un oxysulfure d'antimoine hydraté, mais un mélange de sulfure et d'oxyde d'antimoine en proportions variables et contenant plus ou moins d'oxyde alcalin.

Après avoir relaté ces faits qu'il a lui-même centrôlés, Soubeiran achève de nous faire connaître la composition du kermès, en ajoutant à tous les détails déjà connus, les expériences dont je vais parler.

« Je ne nie pas, dit Soubeiran (en substance), la présence du sulfoantimoniate de soude dans le kermès, mais je crois qu'on ne peut non plus y nier la présence du sulfure alcalin dans le protosulfure d'antimoine (SbS^3) de ce kermès. Je me suis en effet assuré, par des expériences directes, que lorsqu'on fait bouillir le trisulfure

d'antimoine avec une dissolution de sulfure de potassium pur, l'espèce de kermès qui se dépose par le refroidissement retient du sulfure alcalin qu'on ne peut pas lui enlever par des lavages. Si, après avoir épuisé ce kermès par l'eau froide, on le traite par l'eau bouillante, une partie du sulfure alcalin se sépare, et dissout du sulfure d'antimoine. Mais quelque multipliés que soient ces traitements, on ne peut jamais enlever tout le sulfure alcalin : cette circonstance montre la nécessité d'opérer les lavages du kermès au moyen de l'eau froide. J'ai observé, en outre, que le sulfure d'antimoine rouge orangé, qui résulte de la précipitation d'une solution d'émétique par l'hydrogène sulfuré, se transforme immédiatement en une poudre brune absolument semblable au kermès, quand on l'additionne d'une trace de sulfure de potassium ou de sodium. On ne peut, en conséquence, douter que le sulfure alcalin n'entre pour quelque chose dans les propriétés physiques et le mode d'agrégation du kermès. Car cette même réaction se fait évidemment pendant la séparation du kermès. Celui-ci consiste en sulfure d'antimoine hydraté, combiné à de petites quantités de sulfure alcalin, de même que l'oxyde d'antimoine qui se sépare dans les mêmes circonstances retient un peu d'alcali. Or les plus petites traces de sulfure alcalin suffisent, comme je l'ai fait voir, à changer la couleur du protosulfure d'antimoine; et un mélange de ce sulfure et de sulfoantimoniate alcalin, comme l'admet M. Rose, ne saurait avoir la nuance brune du kermès minéral des officines. »

Par ces derniers faits Soubeiran a complété l'étude chimique du kermès officinal; cette étude est sortie de ses mains, comme la plupart de celles qu'il a entreprises, rendue à sa perfection ultime ou à peu près. Sur toutes ces données la théorie de la fabrication du kermès est facile à établir et c'est par là que je terminerai ce paragraphe.

Théorie de la préparation du kermès de Cluzel.

Le carbonate alcalin en présence du sulfure d'antimoine perd une partie de son acide carbonique qui se fixe sur la portion de carbonate non décomposé. Il se fait alors un échange entre les éléments de l'oxyde alcalin et du sulfure d'antimoine, d'où résultent du sulfure de sodium et du protoxyde d'antimoine. A la température de l'ébullition, le sulfure de sodium se combine avec une partie du protosulfure d'antimoine et forme un composé soluble dans l'eau bouillante. En même temps, une partie de l'oxyde d'antimoine s'unit à la soude, et donne naissance à une combinaison dont une partie reste dissoute à la faveur d'un excès d'alcali, tandis que l'autre se sépare à l'état cristallin en même temps qu'une certaine quantité d'oxyde libre. Une autre portion de l'oxyde d'antimoine s'unit à du sulfure d'antimoine non altéré, et constitue le crocus insoluble qui reste sur le filtre lors de la filtration avec le sulfure d'antimoine non attaqué et la combinaison insoluble d'oxyde d'antimoine et de soude. La solution bouillante et filtrée renferme du sulfoantimonite de soude et la combinaison alcaline d'oxyde d'antimoine dissoude à la faveur de l'alcali.

Par le refroidissement, le sulfosel et l'oxysel se dédoublent chacun en un sel riche en alcali qui reste dissous, et en un sel riche en antimoine qui se précipite.

Les lavages ont pour effet d'enlever l'eau mère adhérente au précipité. Il faut se garder de les faire à l'eau bouillante pour ne pas enlever une portion du sulfosel et de l'oxysel.

Composition du kermès. — Le kermès est donc un mélange de sulfure d'antimoine hydraté, de sulfoantimonite alcalin, et d'une combinaison d'oxyde d'antimoine et de soude avec excès du premier.

Nous verrons à propos du soufre doré la composition de l'eau mère.

II

KERMÈS PAR VOIE SÈCHE.

Je serai beaucoup plus bref sur ce sujet que sur le précédent, à cause de son importance beaucoup moindre au point de vue pharmaceutique. Cependant il importe d'y accorder quelque attention, ne serait-ce que pour justifier la supériorité des kermès par voie humide.

Berzélius a fait sur ce sujet un assez grand nombre d'expériences rapportées dans le mémoire déjà cité; elles établissent à elles seules ou à peu près les réactions de cette opération. Il traita au creuset des mélanges en proportions variables de protosulfure d'antimoine et d'alcali, il trouva dans toutes qu'il se formait du crocus, du sulfure alcalin, et une combinaison d'alcali et d'oxyde d'antimoine. Dans plusieurs circonstances il remarqua de l'antimoine réduit, et en quantité d'autant plus grande qu'il y avait plus d'alcali et que la température était plus élevée. Dans ce dernier cas il trouva une notable proportion d'antimoine alcalin. Tous les résultats trouvés par lui peuvent se résumer dans ce qui suit :

La potasse et le sulfure d'antimoine réagissant l'un sur l'autre, il se forme une certaine quantité de sulfure alcalin et d'oxyde d'antimoine. Le sulfure de potassium entre en combinaison avec une partie du sulfure d'antimoine, et l'oxyde se combine en partie avec le sulfure et en partie avec l'alcali.

Lorsqu'on traite la matière par l'eau bouillante, on obtient en solution le sulfosel et une partie de l'oxysel alcalins dissous à la

faveur de l'excès d'alcali; le résidu se compose du sulfure d'antimoine non attaqué, du crocus, et de la plus grande partie de l'oxysel alcalin.

Le refroidissement donne lieu à des faits analogues à ceux de la préparation par voie humide.

Mais à côté de ces faits principaux il en existe d'autres qui ont une grande influence sur la composition du kermès. Lorsqu'on élève la température une partie de l'oxyde d'antimoine uni à la potasse se transforme en acide antimonieux (Berzélius), et une partie du sulfure d'antimoine uni au sulfure alcalin passe à l'état de persulfure SbS^5 (H. Rose et Soubeiran), en même temps qu'un peu d'antimoine se trouve réduit.

La liqueur que l'on obtient contient donc outre les produits déjà indiqués de l'antimonite de potasse et du sulfoantimoniate alcalin. Le kermès qui se dépose doit donc contenir une partie de ces deux combinaisons. Soubeiran est en effet d'accord avec Henry Rose pour considérer le sulfosel du kermès par voie sèche comme du sulfoantimoniate NaS, SbS^5.

Les faits constatés par Berzélius dans son procédé de fabrication du kermès se trouvent entièrement vérifiés dans un mémoire de M. Berthier, ingénieur des mines, sur les traitements métallurgiques du sulfure d'antimoine au moyen des carbonates alcalins (*Annales de physique et de chimie*, 1re année, tome XXV, p. 379). Seulement dans ce cas l'acide carbonique perdu par une portion du carbonate, ne se porte pas comme dans la préparation par voie humide sur l'autre portion; il se perd dans l'atmosphère, les sesqui et bicarbonates étant détruits par la chaleur.

Il est inutile d'entrer dans de plus longs détails sur ce point; notre but est atteint, puisque nous avons montré en quoi ce kermès diffère de celui de Cluzel. Ajoutons seulement qu'il se fait dans

cette opération du bimétaantimoniate de potasse qui contribue encore à altérer la composition du kermès[1].

III

DU SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE.

Lorsque l'on a séparé les eaux mères d'où s'est déposé le kermès, si l'on vient à leur ajouter un acide, on obtient un précipité rouge pâle appelé le soufre doré d'antimoine. Qu'est-ce que ce précipité? Comment se forme-t-il? Ce sont les deux points que nous allons essayer d'éclaircir. Empruntons d'abord à la chimie de Thenard (pages 403 et suiv., 3[e] vol.) les quelques résultats suivants des expériences de Berzélius.

« Si l'on vient à verser de l'acide hydrochlorique faible dans les eaux mères du kermès préparé par un alcali caustique, il se fait en premier lieu un précipité d'une couleur claire qui, après avoir été agité, devient d'un brun foncé : c'est du kermès. (Ce que Berzélius appelait du kermès était du sulfure d'antimoine hydraté; cependant le précipité dont il est ici question renferme encore des traces de sulfosel alcalin.) Si, quand cette matière ne paraît plus subir de changement après la précipitation, on filtre de nouveau la liqueur, il en résulte, par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide, un précipité d'une belle teinte rouge pâle : c'est du soufre doré.

« Le soufre doré traité par l'acide hydrochlorique donne comme

1. Avec la soude cet inconvénient n'est pas à craindre, le bimétaantimoniate de soude étant insoluble (Fremy).

le kermès un dégagement d'hydrogène sulfuré, et une solution de protochlorure d'antimoine, mais il y a de plus un abondant dépôt de soufre. »

Avec ces faits, nous sommes fixés sur la nature du principal produit qui constitue le soufre doré d'antimoine; c'est en grande partie du persulfure d'antimoine, et la réaction précédente peut s'exprimer par la formule

$$SbS^5 + 3\,(HCl) = 3\,(HS) + SbCl^3 + S^2.$$

Mais la première expérience de Berzélius prouve de plus que la liqueur contenait encore du sulfo-antimonite alcalin, comme, du reste, on devait le prévoir. Résumons donc toutes les notions acquises jusqu'ici.

La liqueur, qui a abandonné le kermès, retient du monosulfure de potassium et du polysulfure, du trisulfure et du pentasulfure d'antimoine, et en outre une combinaison d'oxyde d'antimoine et d'alcali. Si l'on vient à lui ajouter un acide, le sulfosel et l'oxysel alcalins sont en même temps décomposés, et d'abord il se précipite du protosulfure d'antimoine, de l'oxyde d'antimoine et du soufre provenant de la décomposition du polysulfure alcalin. L'hydrogène sulfuré provenant de cette décomposition ne se dégage pas tout entier, une portion réagit sur un peu de protosulfure d'antimoine et le transforme en persulfure, qui se dissout dans l'alcali en augmentant dans la liqueur la proportion de sulfo-antimoniate alcalin. L'addition de plus grandes quantités d'acide détermine la décomposition de ce sulfo-antimoniate et la précipitation du persulfure d'antimoine avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

En résumé, le soufre doré d'antimoine est donc un mélange en proportions très-variables : de protosulfure et de persulfure d'an-

timoine, de soufre et d'oxyde d'antimoine. On n'y trouve pas, comme dans le kermès, de composés alcalins.

La proportion de soufre doré augmente et celle de kermès diminue quand on ajoute une petite quantité de soufre au mélange de protosulfure d'antimoine d'alcali, et que l'on opère par fusion. La proportion de sulfo-antimoniate qui se forme toujours, comme nous l'avons vu, dans ce mode opératoire augmente encore par cette addition. D'ailleurs toutes les fois que l'on a opéré par voie sèche, le soufre doré ne contient pas de trisulfure d'antimoine, puisque le sulfosel alcalin est alors un sulfo-antimoniate ; et l'oxyde d'antimoine y est remplacé en grande partie par de l'acide antimonieux.

Il nous resterait à expliquer la formation du persulfure d'antimoine et du bisulfure de potassium dans les eaux mères du kermès par voie humide. Mais l'action bien connue de l'air sur les sulfures l'explique parfaitement. Cette action nous est d'ailleurs parfaitement prouvée dans le cas actuel par la cinquième expérience du mémoire de M. Henry fils déjà cité, puisque, dans cette expérience, l'auteur, ayant opéré à l'abri de l'air, obtint par l'addition d'un acide aux eaux mères, un précipité de protosulfure d'antimoine.

Pour terminer ce qui a rapport au soufre doré d'antimoine, je vais maintenant parler de quelques modifications introduites dans sa préparation, et du pentasulfure d'antimoine que le Codex de 1866 lui substitue pour la pratique pharmaceutique.

Berzélius avait remarqué que si l'on substitue aux alcalis les bases terreuses : chaux, baryte, strontiane, on obtient par l'ébullition une liqueur qui, traitée par un acide, dépose sur-le-champ du soufre doré sous la forme de flocons veloutés d'un très-beau jaune orangé, sans que le liquide ait auparavant laissé précipiter le kermès.

MM. Henry et Guibourt ont tiré parti de ce fait et donné, pour la préparation du soufre doré, la formule suivante :

Sulfure d'antimoine pulvérisé.	1
Chaux vive.	2
Eau	20

Faites bouillir pendant deux heures, en remplaçant l'eau qui s'évapore; décantez, filtrez et versez dans la solution un excès d'acide chlorhydrique; lavez le précipité et séchez-le à l'abri de la lumière. Le résidu bouilli de nouveau peut fournir de nouvelles quantités de produit.

Le Codex de 1866 a remplacé ce composé par le pentasulfure d'antimoine obtenu en décomposant par un acide le sulfo-antimoniate de sodium

$$SbS^5\,3(NaS)+18HO.$$ (Sel de Schlippe)

Protosulfure d'antimoine. . .	40
Fleurs de soufre.	140
Carbonate de soude sec . . .	240
Charbon végétal.	30

Mélangez ces substances finement pulvérisées et fondez-les dans un creuset. Divisez grossièrement le produit refroidi, et épuisez-le par une quantité d'eau bouillante aussi faible que possible. La solution filtrée, et au besoin évaporée, abandonne des cristaux tétraédriques, volumineux, et presque incolores de sulfo-antimoniate de sodium hydraté; on les égoutte sur un entonnoir.

On dissout ce sel dans environ huit fois son poids d'eau froide,

et l'on décompose la dissolution en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu de 9 fois son poids d'eau, tant qu'il se produit un précipité. Le dépôt est recueilli sur un filtre, lavé et séché avec les précautions indiquées pour le kermès.

CHAPITRE III.

DU KERMÈS AU POINT DE VUE PHARMACOLOGIQUE.

I

PURETÉ DU KERMÈS. — SES FALSIFICATIONS.

Le fréquent emploi du kermès pour combattre des affections de la plus sérieuse gravité, font au pharmacien un devoir de se procurer un médicament sur les effets duquel le médecin puisse compter. Des industriels coupables qui semblent se jouer de la santé publique fournissent trop souvent à la pharmacie des produits inertes ou à peu près, et nous avons eu nous-mêmes l'occasion de constater malheureusement ce fait pendant les tristes événements qui viennent d'accabler la France. On m'excusera de dire ici un mot si peu en rapport avec mon sujet ; car mon plus grand regret, en terminant ce travail, est de n'avoir pu, par une analyse complète de certain kermès que j'ai été forcé d'employer, constater la mauvaise foi de quelques droguistes d'Angleterre, et surtout l'incurie de certains administrateurs militaires.

Le seul kermès que le pharmacien consciencieux doive employer est celui que donne le procédé de Cluzel, et comme une

analyse complète, souvent très-délicate, est le seul moyen de le reconnaître, on doit le préparer dans chaque officine, ou du moins ne l'acheter que dans une de ces maisons de commerce trop rares, auxquelles l'honnêteté parfaite a acquis une réputation déjà ancienne.

Dans tous les cas, on ne doit accepter ce produit que s'il présente un aspect velouté très-beau, une couleur d'un brun violacé assez analogue à celle de la pâte de chocolat, une légèreté très-grande, et une mobilité parfaite des particules les unes sur les autres. Sous la loupe, on doit le trouver formé de grains cristallins assez ténus, d'un brun violacé pour la plupart, parsemés de quelques parcelles d'un jaune plus clair ou presque incolores de la combinaison de soude et d'oxyde d'antimoine. On ne doit y distinguer aucune lamelle noire ou de la couleur de la rouille. Mais tous ces caractères ne suffisent pas encore pour reconnaître sa pureté, et je vais donner en quelques mots la liste des impuretés que l'on y introduit par fraude et les moyens propres à les reconnaître.

La plupart du temps cette sophistication se borne à l'introduction de soufre doré dans ce médicament; mais on y rencontre souvent aussi l'oxyde de fer Fe^2O^3 et l'ocre rouge, quelquefois même de la brique pilée, et de plus j'ai eu l'occasion une fois de découvrir dans un kermès, de très-mauvaise apparence d'ailleurs, une proportion notable de litharge.

Le kermès pur traité par l'acide chlorhydrique doit fournir une solution limpide, incolore et sans dépôt.

La présence du peroxyde de fer communique à la dissolution une couleur jaune plus ou moins foncée. Si alors on y ajoute un peu d'acide tartrique pour empêcher l'eau d'y former un précipité de poudre d'algaroth, que l'on étende la liqueur de deux fois son

poids d'eau et que l'on ajoute un peu de ferrocyanure de potassium, on obtient un précipité de bleu de Prusse. La liqueur acidulée par l'acide tartrique peut, il est vrai, sans qu'il y ait de fer, prendre par le prussiate jaune une teinte bleuâtre, par la décomposition de ce réactif; mais ce phénomène n'a lieu qu'au bout d'un certain temps, et d'ailleurs la teinte ne peut être confondue avec le bleu de Prusse. Si l'on obtenait un précipité blanc bleuâtre peu caractéristique, il faudrait ajouter encore un peu d'acide tartrique qui doit ramener le précipité à sa couleur bleue foncée, si sa teinte primitive tenait à la précipitation d'un peu d'oxychlorure d'antimoine (Bussy).

L'ocre rouge donne les mêmes réactions, et de plus ne se dissout pas complétement dans l'acide chlorhydrique.

La brique pilée y est insoluble.

Le soufre doré donne un dépôt de soufre. D'ailleurs le kermès pur ne colore pas la solution d'ammoniaque ; elle prend au contraire une teinte jaune si le kermès contient du soufre doré d'antimoine.

Enfin la litharge, si tant est que cette impureté puisse se présenter dans le kermès, sans qu'on le reconnaisse à sa couleur et à sa densité, me fut tout d'abord décelée par la formation d'un précipité blanc très-dense, lorsque je traitai le kermès par l'acide chlorhydrique. Ce précipité recueilli ne peut être dissous par l'acide azotique; je pensai donc que c'était du chlorure de plomb ou d'argent ou de mercure. Les deux derniers me semblaient peu probables à cause du prix élevé des composés de ces deux métaux ; d'ailleurs par l'ammoniaque, le précipité ne put se dissoudre et ne changea pas de teinte.

Je traitai alors un peu de kermès par l'acide azotique concentré, j'obtins un dégagement de vapeurs nitreuses surtout par l'ébullition, et un précipité blanc qui augmenta considérablement, lorsque

j'étendis d'eau la liqueur. Je filtrai alors, et après avoir évaporé à siccité au bain-marie, je repris le résidu par l'eau. Le liquide obtenu me donna par l'addition d'iodure de potassium, un précipité jaune d'iodure de plomb que je pus faire cristalliser.

Si je donne ici tous ces détails, c'est uniquement pour m'assurer, par l'avis de mes professeurs, que je n'ai pu être induit en erreur, par quelque mauvaise manipulation ; car je doute que cette fraude puisse se répandre dans le commerce à cause de l'énorme différence de densité de l'oxyde de plomb et du kermès.

II

DES PRÉPARATIONS A BASE DE KERMÈS ET DE SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE.

Le kermès est fréquemment prescrit dans des préparations magistrales, loochs ou potions. La préparation de ces médicaments ne présente rien de particulier qui doive nous arrêter.

Le Codex ne mentionne qu'une seule préparation officinale de ce médicament :

Tablettes de kermès.

Kermès minéral.	1
Sucre blanc.	45
Gomme arabique pulv.	4
Eau de fleurs d'orangers	4

Faites d'abord avec la gomme et l'eau de fleurs d'orangers un mucilage et incorporez-y au mortier la moitié du sucre pulvérisé ; malaxez ensuite la pâte molle obtenue avec le mélange fait à part du kermès et du reste du sucre.

Divisez cette pâte en tablettes de 0,50 centigrammes. Chaque tablette contient un centigramme de kermès.

Ces tablettes doivent être conservées dans des vases bouchés et placés à l'abri de la lumière. Si l'on avait préparé ce médicament à l'aide de gomme adragante, il ne tarderait pas à exhaler une odeur d'acide sulfhydrique (Boutigny et Pouget).

—

Le soufre doré est très-peu employé maintenant, j'en citerai cependant deux préparations qui ont eu autrefois assez de vogue.

Poudre de Plummer.

Mercure doux.	1
Soufre doré d'antimoine.	1

Mêlez et renfermez dans un vase sec et bien bouché. Cette poudre doit être préparée au moment du besoin, car, suivant l'observation de Vogel, elle se décompose sous l'influence de l'humidité atmosphérique et prend une couleur grise. Il se produit du sulfure de mercure, du protosulfure et du chlorure d'antimoine.

Pilules de Plummer.

Poudre de Plummer.	4
Extrait de réglisse.	S. Q.

M. et F. S. A. 36 pilules.

On désigne quelquefois sous le nom de pilules de Plummer composées, une préparation dans laquelle la poudre de Plummer est

associée à un poids égal de résine de Gaïac; la masse prend une consistance pilulaire convenable par l'addition d'une petite quantité d'alcool.

Conservation du kermès.

Le kermès et toutes ses préparations doivent être conservés dans des vases soigneusement bouchés et à l'abri de la lumière, car, sous l'influence de l'air humide et à la lumière, il change de couleur, devient d'un brun plus pâle en s'oxydant. La quantité d'oxyde d'antimoine augmente et le monosulfure passe en partie à l'état de persulfure et en partie à l'état de sulfate. Il est très-probable que la présence des composés alcalins dans le kermès joue un grand rôle dans ces phénomènes.

Quoique j'aie apporté tous mes soins à ce travail, je me demande, en le terminant, s'il pourra être utile à quelque chose. Ai-je choisi avec assez de discernement les faits les plus importants découverts par les différents auteurs qui se sont occupés du kermès? Ai-je réussi à les exposer avec clarté et dans un ordre convenable? N'ai-je enfin commis aucune erreur?

Quoi qu'il en soit, je prie ceux qui lui accorderont l'honneur de la lecture, d'excuser un élève aussi novice dans la science que dans l'art d'écrire, et de ne prendre en considération que le but qu'il s'est proposé.

J'ai cherché à étudier le kermès au point de vue chimique et au point de vue pharmaceutique. En supposant que j'aie réussi il reste encore une grave question à traiter sur ce sujet; la question de son

action physiologique et thérapeutique que les médecins seuls ont le droit d'aborder. Il serait intéressant, je crois, de comparer cette action à celle du soufre doré et du pentasulfure d'antimoine que le Codex lui substitue; peut-être pourrait-on même chercher un succédané du kermès dans quelque produit de composition fixe et chimiquement définie.

D'autres, plus instruits que moi, pourront en se livrant à ce vaste sujet d'études, s'attirer un juste tribut d'éloges pour les services qu'ils rendront à l'humanité.

Bon à imprimer.

BUSSY, directeur.

Vu et permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE PREMIER.

DES PRÉPARATIONS DU KERMÈS.

CHAPITRE II.

THÉORIE DE LA FORMATION DU KERMÈS. — SA COMPOSITION.

CHAPITRE III.

DU KERMÈS AU POINT DE VUE PHARMACOLOGIQUE.



PARIS. — TYPOGRAPHIE LAHURE
Rue de Fleurus, 9.

